

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-114050

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月15日

C 08 L 23/16
C 08 F 2/00
4/622

LCD
MAF
MFG

7107-4J
7107-4J
8016-4J ※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全29頁)

⑭ 発明の名称 ポリプロピレン成形用組成物の製造方法

⑮ 特 願 平2-404495

⑯ 出 願 平2(1990)12月20日

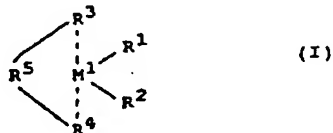
優先権主張 ⑰1989年12月21日⑱ドイツ(DE)⑲P 39 42 365 4

⑳ 発 明 者 アンドレアス・ウインター ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、グンデルハルトストラーセ、2
㉑ 発 明 者 フォルケル・ドーレ ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、ハツテルスハイメル・ストラーセ、15
㉒ 発 明 者 ユルゲン・ロールマン ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、デイー・リツテルウイーゼン、10
㉓ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地無し)
㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光史 外3名
最終頁に続く

㉕ 【要約】

【構成】式 I

【化1】



(式中、M¹ はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta)の存在下にプロピレンとエチレンまたは1-オレフィンと重合することによってプロピレン成形用組成物が、高い収率で得られる。

【効果】これは、高分子量、狭い分子量分布および高いシンジオタクチック性を示し、これから得られた成形物品は、高い透明性、柔軟性、引張強度、表面光沢を示す。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリプロピレン成形用組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属成分および有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下において、少なくとも二段階で、プロピレンを溶液中、懸濁液中または気相で重合または共重合することによる、

1) 全成形用組成物に基づいて95～100重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および5～0重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a-CH=CH-R^b$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル残基であるかあるいは R^a および R^b はこれらを結合する炭素原子と一緒に4～22個の炭素原子を有する環を形成する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン単位からなるポリマー (ポリマー1) 20～99重量%、

2) 全成形用組成物に基づいて20～90重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および10～80重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a-CH=CH-R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン類単位からなるポリマー (ポリマー2) 1～80重量%、

からなるポリプロピレン成形用組成物の製造方法であって、

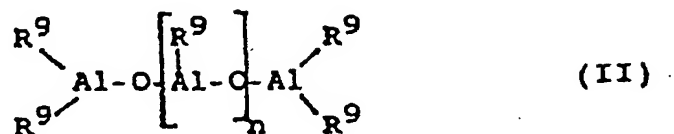
モノマーの全量に基づいて20～99重量%のポリプロピレンおよびモノマーの第1段階において、全量に基づいて0～5重量%の、エチレンおよび式 $R^a-CH=CH-R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンからなる群の中の少なくとも1種類の代表を、 $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度および0.5～100バールの圧力の下に第1段階で重合させ、そして

モノマーの全量に基づいて1～80重量%のプロピレンおよびモノマーの全量に基づいて10～80重量%の、エチレンおよび式 $R^a-CH=CH-R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンからなる群の中の少なくとも1種類の代表を -4

0～150℃の温度で0.5～100バールの圧力下に第2段階で重合させること
 とからなり、そして

前記触媒が直線型に関しては式 I I

【化1】



および/または環式型に関しては式 I I I

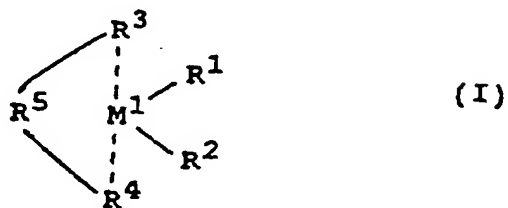
【化2】



(式 I I および I I I 中、
 R^9 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル基またはフェニル若しくはベンジルであり、
 n は 2～50 の整数である)

で表されるアルミノキサンおよび式 I

【化3】



〔式中、

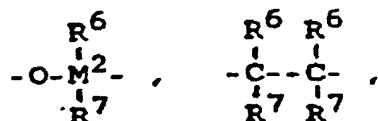
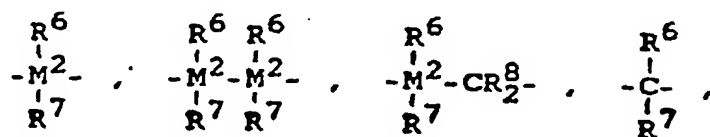
M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

R^1 および R^2 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリール基または $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニル基であり、

R^3 および R^4 は、互いに同一か、または異なっていて、中央原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成することができる単核または多核炭化水素残基であり、

R^5 は

【化4】



$=BR^6$ 、 $=AlR^6$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^6$ 、 $=CO$ 、 $=PR^6$ または $P(O)R^6$ 、(式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニル基または $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリール基であるか、あるいは R^6 および R^7 若しくは R^6 および R^8 は、それぞれの場合これを結合する原子とともに環を形成し、そして

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である]

で表される遷移金属成分からなる、
上記製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法によって製造された、

1) 全成形用組成物に基づいて95～100重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および5～0重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a - CH = CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル残基であるかあるいは R^a および R^b はこれらを結合する炭素原子と一緒に4～22個の炭素原子を有する環を形成する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン単位からなるポリマー (ポリマー1) 20～99重量%、

2) 全成形用組成物に基づいて20～90重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および10～80重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a - CH = CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン類単位からなるポリマー (ポリマー2) 1～80重量%
からなるポリプロピレン成形用組成物。

【請求項3】 請求項1の方法に従って製造された成形用組成物を押出成形、射出成形、ブロー成形または加圧焼結によってフィルムおよび成形物品の製造に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリプロピレン成形用組成物の製造方法、該方法で製造された成形用組成物並びに該成形用組成物の使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シンジオタクティックポリオレフィン類は、良好な透明度、柔軟性および引張強度を有するという利点がある。

【0003】

シンジオタクティックポリオレフィン類の欠点は、0℃以上のガラス転移温度である。より低い使用温度において、ポリマー成形用組成物は、低い機械的な負荷下においても脆い破壊性を示し、そしてその柔軟性および引張強度を完全に失う。これらは、例えば自動車のセクターにまたは凍結食品の包装に使用するものに望ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ポリマーのガラス転移温度を低減する方法を見出し、従って低い温度でも高い衝撃強度および柔軟性を有する生成物を製造することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この目的が有意シンジオタクチックポリオレフィンおよびゴムのマトリックス、これに微分散された形態で分布するシンジオタクチックポリオレフィンブロックからなり、各々の間に少なくとも更にオレフィンが単独またはブロック形態で導入されたポリマーによって達成することが可能である。ホモポリマーを、更にゴム相に混合することができる。

【0006】

本発明は、遷移金属成分および有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下において、少なくとも二段階で、プロピレンを溶液中、懸濁液中または気相で重合または共重合することによる、

1) 全成形用組成物に基づいて95～100重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および5～0重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a - CH=CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル残基であるかあるいは R^a および R^b はこれらを結合する炭素原子と一緒に4～22個の炭素原子を有する環を形成する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン単位からなるポリマー (ポリマー1) 20～99重量%、

2) 全成形用組成物に基づいて20～90重量%の範囲のシンジオタクチック配列されたプロピレン単位および10～80重量%の範囲のエチレン単位または式 $R^a - CH=CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィン類単位からなるポリマー (ポリマー2) 1～80重量%、

からなるポリプロピレン成形用組成物の製造方法であって、

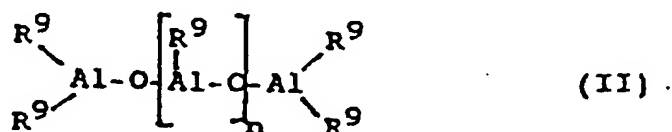
モノマーの全量に基づいて20～99重量%のポリプロピレンおよびモノマーの第1段階において、全量に基づいて0～5重量%の、エチレンおよび式 $R^a - CH=CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンからなる群の中の少なくとも1種類の代表を、 $-40 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度および0.5～100バールの圧力の下に第1段階で重合させ、そして

モノマーの全量に基づいて1～80重量%のプロピレンおよびモノマーの全量に基づいて10～80重量%の、エチレンおよび式 $R^a - CH=CH - R^b$ (式中、 R^a および R^b は上記と同一の意味を有する) で表される少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンからなる群の中の少なくとも1種類の代表を $-40 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で0.5～100バールの圧力下に第2段階で重合させることからなり、そして

前記触媒が直線型に関しては式 I I

【0007】

【化5】



および/または環式型に関しては式 I I I

【0008】

【化6】

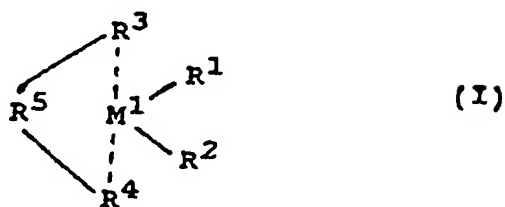


(式IIおよびIII中、
 R^9 は $C_1 \sim C_6$ -アルキル基またはフェニル若しくはベンジルであり、
 n は2～50の整数である)

で表されるアルミノキサンおよび式I

【0009】

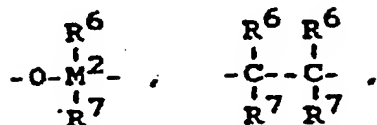
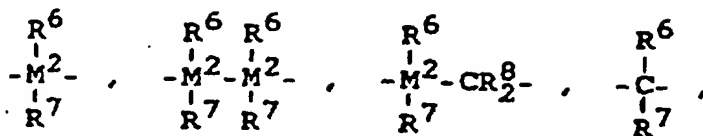
【化7】



〔式中、
 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、
 R^1 および R^2 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリール基または $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニル基であり、
 R^3 および R^4 は、互いに同一か、または異なっていて、中央原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成することができる単核または多核炭化水素残基であり、
 R^5 は

【0010】

【化8】



$=BR^6$ 、 $=AlR^6$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^6$ 、 $=CO$ 、 $=PR^6$ または $P(O)R^6$ 、(式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニル基または $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリール基であるか、あるいは R^6 および R^7 若しくは R^6 および R^8 は、それぞれの場合これを結合する原子とともに環を形成し、そして

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である]

で表される遷移金属成分からなる、

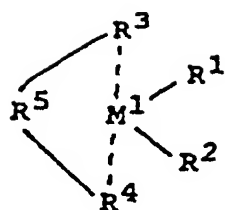
上記製造方法に関するものである。

【0011】

本発明による方法に使用される触媒は、アルミノキサンおよび式I

【0012】

【化9】



(I)

のメタロセンからなる。

【0013】

式Iにおいて、 M^1 は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルからなる群から選ばれた金属、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムである。

【0014】

R^1 および R^2 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_3$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_1 \sim C_3$ -アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_6 \sim C_8$ -アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_6 \sim C_8$ -アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_2 \sim C_4$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -、好ましくは $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -、好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ -アルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{40}$ -、好ましくは $C_8 \sim C_{12}$ -アリールアルケニル基またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【0015】

R^3 および R^4 は、互いに同一か、または異なっていて、中央原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成することができる単核または多核炭化水素残基である。

【0016】

R^3 および R^4 は、フルオロエニルまたはシクロペンタジエニルが好ましく、付加的置換基を担持する基本構造も可能である。

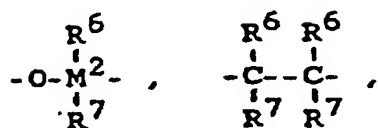
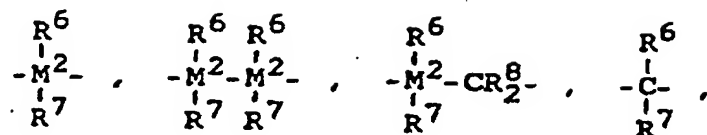
【0017】

R^5 は、残基 R^3 および R^4 を結合する単一または複数個のブリッジであり、

そして

【0018】

【化10】



$=BR^6$ 、 $=AlR^6$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^6$ 、 $=CO$ 、 $=PR^6$ または $P(O)R^6$ 、(式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、互いに同一か、または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_3$ -アルキル基、特にメチル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_6 \sim C_8$ -アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_1 \sim C_3$ -アルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -、好ましくは $C_2 \sim C_4$ -アルケニル基、 $C_8 \sim C_{40}$ -、好ましくは $C_8 \sim C_{12}$ -アリールアルケニル基であるかあるいは $C_7 \sim C_{40}$ -、好ましくは $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基あるいは R^6 および R^7 若しくは R^6 および R^8 は、それぞれの場合これを結合する原子とともに環を形成する。

【0019】

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

【0020】

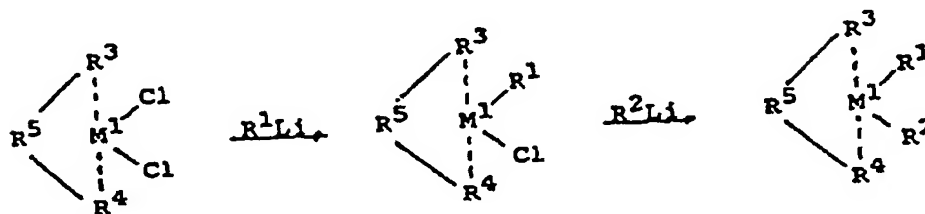
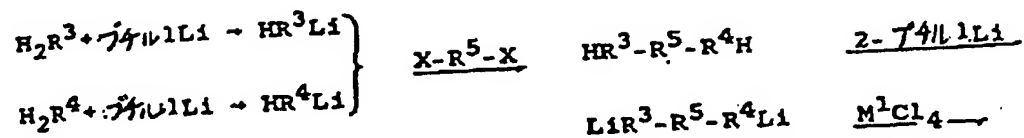
R^5 は、 $=CR^6R^7$ 、 SiR^6R^7 、 GeR^6R^7 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^6$ または $P(O)R^6$ であることが好ましい。

【0021】

上記のメタロセンは、以下の一般式に従って製造することができる。

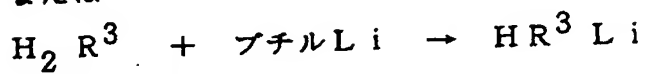
【0022】

【化11】



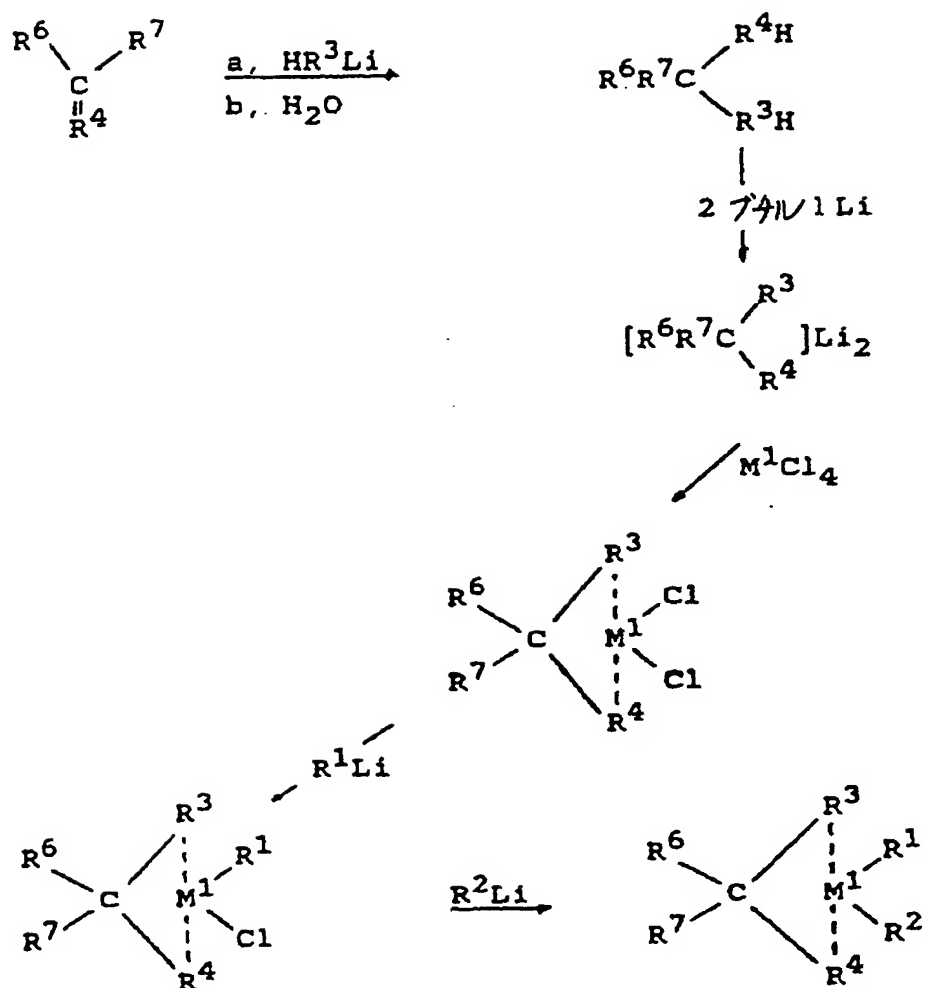
(X = Cl, Br, I, O- トシル)

または



【0023】

【化12】



本発明に使用するのに好ましいメタロセンは、(アリール—アルキリジン) (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(ジアリールメチレン) (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドおよび(ジアルキルメチレン) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドである。

【0024】

本発明に特に好ましいメタロセンは、(メチル—(フェニル)メチレン) (9-

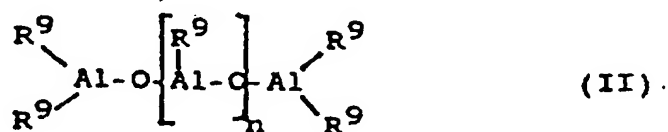
ーフルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド並びに (ジフェニルメチレン) (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドおよび (ジメチルメチレン) (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライドおよび相当するハフミウム類縁体である。

【0025】

触媒は、直線型に関しては式 I I

【0026】

【化13】



および/または環式型に関しては式 I I I

【0027】

【化14】



のアルミノキサンである。これらの式において、 R^9 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル基、好ましくはメチル基、エチル基またはイソブチル基、ブチル基またはネオナフチル基あるいはフェニル基若しくはベンジル基である。メチル基が好ましい。 n は2~50、好ましくは5~40の整数である。しかしながら、上記アルミノキサンの正確な構造は、未知である。

【0028】

上記アルミノキサンは、種々の方法で製造することができる。

一つの可能な方法として、トリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウムを添加し、そして各々少しづつ水を先に導入されたかなり多量の不活性溶剤に添加し、そして各添加後ガスの発生が終わるまで待つことによって水をトリメチルアルミニウムの希釈溶液に添加することである。

【0029】

別の方法において、微粉碎された硫酸銅五水和物をトルエン中の懸濁させ、そしてガラスフラスコ中でトリアルキルアルミニウムを約1モルの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が4Al原子毎に有効であるような量で約 -20°C で不活性ガス下に添加する。アルカンによるゆっくりとした加水分解がこ脱離した後、この反応混合物は、室温で24～48時間放置され、その際場合により温度が 30°C 以上に上昇しないように冷却しなければならない。次いで、トルエンに溶解したアルミノキサンを硫酸銅から濾別し、そして溶液を減圧下に濃縮する。この製造方法において低分子量のアルミノキサンがより高分子のオリゴマーに縮合し、トリアルキルアルミニウムが除去されると考えられる。

【0030】

アルミノキサンは、更に不活性脂肪族または芳香族溶剤、好ましくはヘプタンまたはトルエン中に溶解したトリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウムを結晶、好ましくは硫酸アルミニウムの水を含有するアルミニウム塩と $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で反応させた場合にも得られる。反応に使用される溶剤とアルキルアルミニウムの容量比は、 $1:1 \sim 50:1$ 、好ましくは $5:1$ であり、アルカン類の除去により測定することができる反応時間は、 $1 \sim 200$ 時間、好ましくは $10 \sim 40$ 時間である。

【0031】

結晶水を含むアルミニウム塩のうち、高い含有量の結晶水を含むものが特に使用される。硫酸アルミニウム水和物、特に各々 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1モル当たり $16 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ をの高い結晶水含有量を有する $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ が特に好ましい。

【0032】

アルミノキサンの製造の別の変法は、トリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウムを重合容器に最初に導入されている懸濁剤中に、好ましくは液状モノマー中に、ヘプタンまたはトルエン中に溶解し、次いでアルミニウム化合物を水と反応させることからなる。

【0033】

アルミノキサンの上記の製造方法に加えて、使用することができるその他の方法もある。全てのアルミノキサン溶液は、遊離形態または付加物として存在する未反応トリアルキルアルミニウムの含有量を製造方法に無関係に変えるという共通の特徴を有している。この含有量は、正確には説明されておらずそして使用するメタロセン化合物に従って変化する触媒活性に対する影響を有している。

【0034】

メタロセンを重合反応に使用する前に式 I I および/または I I I のアルミノキサンにより予備活性することも可能である。これは、重合活性を著しく増加し、そして粒子形態を改良する。

【0035】

遷移金属化合物の予備活性は、溶液中で行われる。この予備活性において、メタロセンを、不活性炭化水素中のアルミノキサンの溶液に溶解するのが好ましい。脂肪族または芳香族炭化水素が好適な付活性炭化水素である。トルエンを使用するのが好ましい。

【0036】

溶液中のアルミノキサンの濃度は、各々、全溶液を基準として1重量%～飽和限界であり、好ましくは5～30重量%である。メタロセンを同一濃度で使用することもできるが、アルミノキサン1モル当たり 10^{-4} ～1モルの量で使用するのが好ましい。予備活性時間は、5分～60時間、好ましくは5分～60分である。予備活性は、 -78°C ～ 100°C 、好ましくは 0°C ～ 70°C の温度で行われる。

【0037】

著しく長い予備活性時間の可能であるが、保存の目的に完全に好適であるが活性増加も活性減少効果も示さない。

【0038】

重合は、溶液中で、懸濁液中でまたは気相で公知の方法で連続的にまたは不連続に二またはそれ以上の段階で $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ で行われる。

【0039】

重合系の全圧は、 $0.5\sim 100$ バールである。特に工業的に興味深い $5\sim 60$ バールの圧力範囲での重合が好ましい。重合温度より高い沸点を有するモノマーが常圧下で重合するのに好ましい。

【0040】

第1段階において、ポリマー1がモノマーの全量に基づいて $95\sim 100$ 重量%、好ましくは $98\sim 100$ 重量%のプロピレンおよび $0\sim 5$ 重量%、好ましくは $2\sim 0$ 重量%のエチレンまたは式 $\text{R}^a-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^b$ の少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンを重合することによって製造する。この式において、 R^a および R^b は同一または異なって水素原子または $1\sim 10$ 個の炭素原子を有するアルキル残基であるかあるいは R^a および R^b はこれらを結合する炭素原子と一緒に $4\sim 22$ 個の炭素原子を有する環を形成する。かかる1-オレフィンの例として、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、およびノルボネンが挙げられる。エチレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0041】

第1段階における圧力は、 $0.5\sim 100$ バール、好ましくは $5\sim 60$ バールである。温度は、 $-40\sim 150$ 、好ましくは $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

【0042】

ポリマー1およびポリマー2の全量に基づいて $20\sim 99$ 、好ましくは $50\sim 90$ 重量%のポリマー1が第1段階で形成する。このポリマー1は、コモノマーが位置される単位のためのシンジオタクチック配列された配置されたポリエチレン単位からなる。ポリエチレン単位の含有量は、 $100\sim 95$ 、好ましくは $100\sim 98$ 重量%であり、その他のモノマー単位の含有量は、 $0\sim 5$ 重量%、好ましくは $0\sim 2$ 重量%である。

【0043】

次いで、第2段階でポリマー2を、モノマーの全量に基づいて20～90重量%のプロピレンおよびモノマーの全量に基づいて10～89重量%、好ましくは15～75重量%のエチレンまたは式 $R^a - CH=CH - R^b$ の少なくとも4個の炭素原子を有する1-オレフィンを重合することによって製造する。この式において、 R^a および R^b は、互いに同一であるか、または異なっていて、水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル残基であるかあるいは R^a および R^b はこれらを結合する炭素原子と一緒に4～22個の炭素原子を有する環を形成する。再び、エチレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0044】

第2段階における圧力は、0.5～00バール、好ましくは5～60バールである。温度は、-40～150、好ましくは-30～100℃である。

【0045】

ポリマー1およびポリマー2の全量に基づいて1～80、好ましくは5～60重量%のポリマー2が第2段階で形成する。このポリマー2は、コモノマーが位置される単位間のシンジオタクチック配列された配置されたポリエチレン単位からなる。ポリエチレン単位の含有量は、20～90、好ましくは30～85重量%であり、その他のモノマー単位の含有量は、10～80重量%、好ましくは15～70重量%である。

【0046】

水素を、分子量調整剤として使用することができる。

本発明による方法により、この第2の部分の重合系におけるコモノマーをシンジオタクチックポリエチレン鎖の導入することが可能であるだけでなく純粋なホモポリマー鎖を形成することも可能である。

【0047】

メタロセン化合物は、遷移金属に基づいて1 dm³ の溶剤当たりあるいは1 dm³ の反応容量当たり $10^{-3} \sim 10^{-7}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-6}$ モルの遷移金属の濃度で使用される。アルミノキサンは、1 dm³ の溶剤当たりあるいは1 d

m^3 の反応容量当たり $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの濃度で使用される。しかしながら、原則としてより高い濃度も可能である。

【0048】

重合を懸濁または溶液重合として行う場合、チーグラー低圧法に常套である付活性溶剤が使用される。例えば、重合は、脂肪族または脂環族炭化水素：ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン中で行われる。

【0049】

ガソリンまたは水素化ディーゼルオイル留分を更に使用することができる。トルエンも使用することができる。重合は、液状モノマー中でまたは気相で行うのが好ましい。

【0050】

付活性溶剤を使用する場合には、モノマーは、ガス状または液状で反応器に計量添加される。また、モノマーを懸濁剤として使用する場合、一種類または数種類のコモノマーがガス状または液状で反応器に計量添加される。更に、懸濁剤としての種々のモノマー類の混合物中で重合を行うことも可能であり、そして更にまた別のモノマー類を、液状モノマー中でまたは気相で計量添加することもできる。

【0051】

コポリマー生成物の組成は、ポリマー1およびポリマー2の重合時間によって調整される。重合は、本発明に従って使用される触媒系が重合活性の僅かな時間依存損失を示すのでいかなる所望の時間である。

【0052】

エクストルーダー、ニーダーまたは従来技術に従って使用されるその他の機械で加工した後に、比較的低い使用温度でも高い衝撃強度および柔軟性を有することによって区別することができるプラスチックからなる成形物品に加工することができる成形用組成物が本発明の方法によって製造することができる。

【0053】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を説明するためのものである。

【0054】

以下の実施例に従って製造されたポリマーの性質は、特に以下の方法によって測定された。

【0055】

メルトフローインデックスは、DIN 53 735に従って測定された。

ポリマーの粘度数VNは、毛細粘度計中でデカヒドロナフタレン（異性体混合物）中の0.1%濃度で測定し、そして cm^3/g で表している。

【0056】

鋼球落ち込み硬度は、3時間 N_2 下に120℃でアニールングし、3時間かけて冷却し、製造後24時間、23℃で50%相対常湿度で気候調整されたチャンバー中で保存した圧縮シートに対してDIN 53 456に従って測定した。

【0057】

Vノッチ（フランク角45°、ノッチ深さ1.3mm、ノッチ半径1mm）を有する標準の小さいバーに対する屈曲試験を使用して、機械的性質を測定した。試験検体を、製造後24時間、23℃で50%相対常湿度で保存した圧縮シートから採った。

【0058】

生成物の組成を ^{13}C -NMRスペクトルによって測定した。この試験において

n_{pp} は、ポリプロピレンの平均ブロック長さであり、

n_{PE} は、ポリエチレンの平均ブロック長さであり、

n_{syn} は、平均シンジオタクチックブロック長さであり、

SIは、シンジオタクチックインデックスである（ $\text{SI} = r r + 1 / 2 m r$ ）である。

【0059】

更に、

VNは cm^3/g で表した粘度数であり、

M_w は、 g/mol 表した重合平均分子量であり、

M_w / M_n は、多分散性である。

【0060】

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーおよび融点により測定し、結晶点およびガラス転移温度を、DSCにより測定した。

【0061】

生成物は、100℃でデカンに溶解することによって分留し、アセトンにより沈降物を室温で分留した。留分の C_2 含有量をIRスペクトルにより測定した。

【0062】

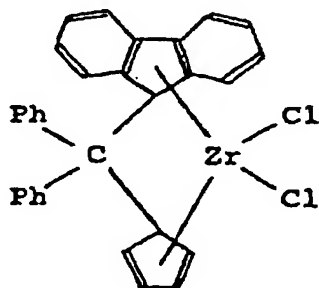
メタロセン合成の以下の操作の全てを、絶対溶剤を使用して不活性ガス気流中で行った。

【0063】

ジフェニルメチレン (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド

【0064】

【化15】



ヘキサン中のn-ブチルリチウムの2.5モル溶液12.3cm³ (30.7mモル)をゆっくりと室温で60cm³のテトラヒドロフラン中の5.10g (30.7mモル)の溶液に添加した。40分後、7.07g (30.7mモル)のジフェニレンフルベンをこの橙色溶液に添加し、そしてこの混合物を一晩攪拌した。60cm³の水をこの暗赤色の溶液に添加すると、溶液が黄色に変わり、そしてこの溶液をエーテルで抽出した。エーテル相をMgSO₄で乾燥し、そして濃縮し、そしてこの濃縮物を-35℃で結晶化させた。5.1g (42%)の

1, 1-シクロペンタジエニル- (9-フルオロエニル) -ジフェニルメチレンがベージュ色の粉末として得られた。

【0065】

この化合物 2.0 g (5.0 mモル) を、20 cm³ のテトラヒドロフランに溶解し、そしてヘキサン中のブチリチウムの 1.6 モル溶液 6.4 cm³ (10 mモル) を 0℃ で添加した。この混合物を室温で 15 分間攪拌した後、溶剤を除去し、そして赤色の残留物を、オイルポンプ真空下に乾燥し、そしてヘキサンで数回洗浄した。オイルポンプ真空下で乾燥した後、赤色粉末を -78℃ で ZrCl₄ の 1.16 g (5.00 mモル) の懸濁液に添加した。この混合物をゆくりと温めた後、これを室温で更に 2 時間攪拌した。ピンク色の懸濁液を G3 フリットで濾過した。ピンク色の残留物を 20 cm³ の CH₂Cl₂ で洗浄し、オイルポンプ真空下に乾燥し、120 cm³ のトルエンで抽出した。溶剤を脱離し、そして残留物をオイルポンプ真空下に乾燥した後、0.55 g のジルコニウム錯体がピンク-赤結晶粉末の形態で得られた。

【0066】

反応混合物の橙-赤濾液を、濃縮し、そして濃縮液を -35℃ で結晶化させた。更に 0.45 g の錯体が CH₂Cl₂ から晶出した。全収量 (収率) は、1.0 g (36%) であった。マススペクトルは、M⁺ = 556 を示した。¹H-NMR スペクトル (100 MHz, CDCl₃) : 6.90~8.25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6.40 (m, 2, Ph-H), 6.37 (t, 2, Cp-H), 5.80 (t, 2, Cp-H)。

【0067】

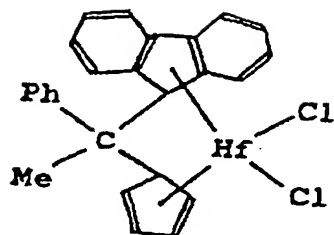
メタロセンジフェニルメチレン (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドは参考文献である J. Am. Chem. Soc. 110, (1980) 6255 に従って製造した。

【0068】

(フェニル (メチル) メチレン) (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド

【0069】

【化16】



50 cm³ のテトラヒドロフラン中の68.7 mモルもリチウムフルオレンの溶液を、室温で40 cm³ のテトラヒドロフラン中の11.4 g (68.7 mモル) の6-メチル-6-フェニルフルベンの11.4 gの溶液に添加した。この混合物を室温で2時間攪拌した後、60 cm³ の水を添加した。この添加後に得られた物質を吸引下に濾別し、ジエチルエーテルで洗浄し、オイルポンプ真空下に乾燥した。19.1 g (84.2%) の2,2-シクロペンタジエニル(9-フルオロエニル)エチルベンゼンが得られた(正確な元素分析; ¹H-NMRスペクトル)。

【0070】

10.0 g (19.9 mモル) のこの化合物を60 cm³ のテトラヒドロフランに溶解し、そしてヘキサン中のn-ブチルリチウムの2.5モル溶液26 cm³ (65 mモル) を0℃で添加した。この混合物を15分間攪拌した後、溶剤を減圧下に除去した。残留した暗赤色の残留物を、ヘキサンで数回洗浄し、そしてオイルポンプ真空下に乾燥した。15.6 gの赤色ジリチウム塩がテトラヒドロフラン付加物として得られた。このものは、約30%のテトラヒドロフランを含有していた。

【0071】

70 cm³ のCH₂Cl₂ 中の4.78 g (14.9 mモル) のHfCl₄ の懸濁液を、14.9 mモルの上記ジリチウム塩と反応させ、この混合物を処理した。-35℃における結晶化により、結晶として2.6 g (30%) のハフノセンジクロライド化合物が得られた。正確な元素分析。

【0072】

^1H -NMRスペクトル (100MHz , CDCl_3) : 7.17~8.20 (m, 11, Flu-H, Ph-H), 6.87 (m, 1, Ph-H), 6.12~6.42 (m, 3, Ph-H, Cp-H), 5.82, 5.67 (2x dd, 2x 1, Cp-H), 2.52 (s, 3, CH_3)。

【0073】

実施例1

乾燥 16dm^3 反応器を窒素でフラッシュし、そして 10dm^3 の液状プロピレンを入れた。次いで、メタロセン (40ml の Al に相当、20 のメチルアルミノキサンの平均オリゴマー度) のトルエン溶液 30cm^3 添加し、そしてこの混合物を 30°C で 15 分間攪拌した。

【0074】

これと平行して、 10.4mg (0.024mmol) のジメチルメチレン (9-フルオロエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドを 15cm^3 のメチルアルミノキサン (20mmol の Al) のトルエン溶液に溶解し、そして 15 分間放置することによって予備活性化し、次いでこの混合物を、容器に添加した。重合をまず 70°C で 30 分間行い (第1段階, ポリマー1)、次いで重合温度を 50°C に低下した。31 バールの絶対圧をエチレンを集中させることによって確立した。この圧力を、エチレンによるトッピングアップにより 30 分間の重合の際に一定に保持した (第2段階, ポリマー2)。 135dg分^{-1} のメルトフローインデックス $230/5$ および 83cm^3 の VN を有する 0.75kg のポリマーが得られた。このポリマーのエチレン含有量は、17.4 重量% であった。融点 = $124/134^\circ\text{C}$ 。結晶点 = -59.4°C および 3.7°C (二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティックホモポリマーマトリックスを与えることができ (ポリマー1) そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる (ポリマー2))。ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、94.7% であった。エチレンは 35.4% の範囲まで単独で ($n_{\text{PE}}=1$)、8.3% の範囲まで $n_{\text{PE}}=2$ で、そして 65.3% の範囲までブロック形態で (n_{PE} が 3 以上) ポリマー2中に導入され、そしてポリプロピレンブロックは、シンジオタクティック

処理された。

【0075】

実施例2

第1段階および第2段階における重合時間を各々50分とし、そして第2段階における絶対圧をエチレンで33バールに保持した以外は方法は、実施例1の通りである。203 dg分⁻¹のメルトフローインデックス230/5、19 Nmm⁻²の鋼球落ち込み硬度および68 cm³のVNを有する1.20 kgのポリマーが得られた。ポリマーのエチレン含有量は、11.6重量%であった。

【0076】

融点=133℃。結晶点=101℃、ガラス転移温度=-55.4℃および4.0℃（二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティックホモポリマーマトリックスを与えることができ（ポリマー1）そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる（ポリマー2））。ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、 $n_{\text{syn}} = 30$ に相当する94.8%であった。-40℃におけるノッチ衝撃強度は、2.2 mJ mm⁻²であった。

【0077】

実施例3

41.1 mg (0.072 mmol)の（フェニル（メチル）メチレン）（9-フルオロエニル）（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドをメタロセンとして使用した以外は、実施例1の通りである。第1段階の温度は、50℃とし、水素分圧は、0.25バールとし、そして重合時間は、4時間とした。重合を、第2段階で60℃で2時間行った。38バールの絶対圧を確立し、そしてエチレンで保持した。0.5 dg分⁻¹のメルトフローインデックス230/5、および591 cm³/gのVNを有する1.12 kgのポリマーが得られた。ポリマーのエチレン含有量は、11.5重量%であった。

【0078】

融点=120℃。結晶点=81℃、ガラス転移温度=-39.3℃および4.0℃（二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティッ

クホモポリマーマトリックスを与えることができ（ポリマー1）そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる（ポリマー2））。

【0079】

ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、 $n_{\text{syn}} = 41$ に相当する97.1%であった。0℃におけるノッチ衝撃強度、 21.9 mJ m^{-2} 、-20℃において 16.2 mJ m^{-2} そして-40℃において 2.2 mJ m^{-2} ；+23℃で破壊せず。

【0080】

実施例4

18.2 mg (0.033 mmol) のジフェニルメチレン（9-フルオロエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドをメタロセンとして使用した以外は、実施例1の通りである。第1段階の温度は、60℃とし、そして重合時間は、60分とした。重合を、第2段階で50℃で22分行い、その際25バールの絶対圧を確立し、そしてエチレンで重合期間の間中保持した。0.4 dg分⁻¹のメルトフローインデックス（230/5）、 19 Nmm^{-2} の鋼球落ち込み硬度および $372 \text{ cm}^3/\text{g}$ のVNを有する0.92 kgのポリマーが得られた。ポリマーのエチレン含有量は、11.5重量%であった。

【0081】

融点=134℃。結晶点=98℃。ガラス転移温度=-44.3℃および1.8℃（二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティックホモポリマーマトリックスを与えることができ（ポリマー1）そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる（ポリマー2））。ポリマーの分留により18.3重量%の C_2 を含有するコポリマーゴムとなった。ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、95.8%であった。0℃におけるノッチ衝撃強度 19.3 mJ m^{-2} であり、-20℃において 13.9 mJ m^{-2} であり、そして-40℃において 5.1 mJ m^{-2} ；+23℃で破壊せず。

【0082】

実施例 5

第1段階および第2段階における重合時間を各々3時間とした以外は方法は、実施例4の通りである。第2段階における絶対圧は、エチレンで23バールに調整され、維持された。2.2 dg分⁻¹のメルトフローインデックス230/5および208 cm³のVNを有する2.34 kgのポリマーが得られた。

【0083】

融点=128℃。結晶点=87℃。ガラス転移温度=-28.9℃および2.4℃（二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティックホモポリマーマトリックスを与えることができ（ポリマー1）そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる（ポリマー2））。ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、95.8%であった。-40℃におけるノッチ衝撃強度8.9 mJ mm⁻²；+23℃で破壊せず。ポリマーの分留により、340 cm³/gのVN、95.1%のシンジオタクティックインデックス、485000のM_w および2.1のM_w/M_nを有する46.9%のシンジオタクティックホモポリマー（ポリマー1）および189 cm³/gのVNおよび21重量%のC₂含有量を有する53.1重量%のポリプロピレン-エチレンコポリマー（ポリマー2）となった。 実施例6

12.2 mg（0.02 mmol）のメタロセンを使用した以外は、実施例4の通りである。重合は、第2段階において40℃で30分間行われ、絶対圧は、エチレンで27バールに調整した。

【0084】

0.1 g分⁻¹のメルトフローインデックス230/5および436 cm³のVNを有する0.70 kgのポリマーが得られた。

【0085】

ポリマーのエチレン含有量は、6.9重量%であった。

融点=135℃。結晶点=99℃。ガラス転移温度=-49.0℃および3.2℃（二つのガラス転移点、そのうちのより高い値のほうはシンジオタクティックホモポリマーマトリックスを与えることができ（ポリマー1）そして低い値のほうはシンジオタクティックコポリマーゴムを与えることができる（ポリマー2））。

))。

【0086】

ポリプロピレン含有量のシンジオタクティックインデックスは、96.8%であった。分留にから得られたポリマーは、18.5重量%のエチレン単位を含有していた。

【0087】

比較例A～G

乾燥16 dm³ 反応器を窒素でフラッシュし、そして10 dm³ の液状プロピレンを入れた。次いで、メチルアルミノキサンの(40 mlのAl)のトルエン溶液30 cm³ 添加し、そしてこの混合物を30℃で15分間攪拌した。

【0088】

これと平行して、プロピレンを結合してシンジオタクティックポリプロピレンを得ることができる以下に記載されたメタロセンのうちの一つをを15 cm³ のメチルアルミノキサン(20 mmolのAl)のトルエン溶液に溶解し、そして15分後、この溶液を反応器に添加した。重合をまず表に記載された温度で行った。このようにして得られたシンジオタクティックホモポリマーを測定した。0℃で測定したノッチ衝撃強度は、1.9～2.5 mJ mm⁻²であった。

【0089】

表1

比較例	メタロセン	mg	重合温度 (℃)	ガラス転移点 Tg(℃)
A	ジメチルメチルー (9-フルオロエニル)-	10.3	70	4.5
B	(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジヒドロクロライド	13.9	60	3.5
C	ジフェニルメチレン- (9-フルオロエニル)-	12.4	70	2.8
D	(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジヒドロクロライド	11.9	60	3.2

E	(フェニル (メチル) メチレン) (9-フルオロエニル)-	53.0	60	3.0
F	(シクロペンタジエニル) ハフニウムジヒドロクロライド	64.4	50	3.8

この比較例は、排他的にそして著しく0℃より高いガラス転移温度を示している。このようにして製造されたポリマーは、0℃以下の温度で脆性破壊を示し、そしてその柔軟性を完全に失っている。これに対して、本発明による成形用組成物は、なおも高い柔軟性および靱性を有しており、これは、0℃より著しく低いポリマー成分2のガラス転移温度が寄与している。

【0090】

【発明の効果】

比較的低い使用温度でも高い衝撃強度および柔軟性を有することによって区別することができるプラスチックからなる成形物品に加工することができる成形用組成物が本発明の方法によって製造することができる。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 210/06 210/16	M J H M J M	9053-4 J 9053-4 J
⑫発 明 者	ウアルター・スバレック	ドイツ連邦共和国、リーデルパツハ、ズルツパツヒエル・ストラーセ、63
⑫発 明 者	マルティン・アントベルク	ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・タウヌス、ザッハゼンリング、10